

Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005

PCT/JP03/09983

日本国特許庁

06.08.03

JAPAN PATENT OFFICE

10/524261

REC'D 10 OCT 2004

W/O PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月13日

出願番号  
Application Number: 特願2002-235393  
[ST. 10/C]: [JP2002-235393]

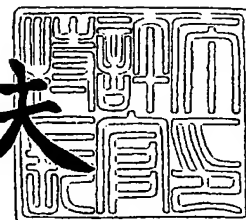
出願人  
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3074602

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-063

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

    【氏名】 大野 信吾

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

    【氏名】 小林 太一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

    【氏名】 杉村 孝之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

    【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100100354

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 江藤 聡明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 119438

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含むからなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池において、

前記透明基板の透明電極の設けられていない側の表面に、反射防止膜が設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池。

【請求項 2】 表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含むからなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池において、

前記透明基板の透明電極の設けられていない側の表面に、接着剤層を介して反射防止膜を有する反射防止フィルムが設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池。

【請求項 3】 前記反射防止膜が、有機色素の吸光度が極大となる波長の反射率を低下させるものである請求項 1 又は 2 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 4】 前記反射防止膜が、有機色素の吸光度が極大となる波長に反射率の極小を有する請求項 1 又は 2 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 5】 前記反射防止フィルムが、透明ポリマーフィルムと、その上に設けられた反射防止膜からなる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 6】 前記反射防止膜が、低屈折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とが上側からこの順で交互積層された無機積層膜である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 7】 無機積層膜の最上層である低屈折率透明無機薄膜の代わりに

、低屈折率透明有機薄膜が設けられている請求項 6 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 8】 前記反射防止フィルムが、透明ポリマーフィルムと、その上に設けられた反射防止膜との間に紫外線カット層を有する請求項 5 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 9】 前記高屈折率透明無機薄膜が、ITO（スズインジウム酸化物）又は ZnO、或いは Al をドーピングした ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 又は ZrO からなる屈折率 1.8 以上の薄膜である請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 10】 前記反射防止フィルムの低屈折率透明無機薄膜が、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub> 又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる屈折率が 1.6 以下の薄膜である請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 11】 前記接着剤層が、エチレン／酢酸ビニル共重合体又は粘性アクリル樹脂を含む請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 12】 金属酸化物半導体膜が気相成膜法により形成されている請求項 1 ～ 10 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 13】 気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法またはプラズマ CVD 法である請求項 11 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 14】 気相成膜法が、対向 2 極ターゲット方式スパッタリング法又はデュアルカソード型スパッタリング法である請求項 11 又は 12 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 15】 気相成膜法が、反応性スパッタリング法である請求項 11 ～ 13 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 16】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものである請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 17】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンから形成されている請求項 1～15 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 18】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンから形成されている請求項 1～16 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 19】 金属酸化物半導体膜の膜厚が、10 nm 以上である請求項 1～17 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 20】 前記有機色素が、ルテニウム含有色素（ルテニウム・フェナントロリン、ルテニウム・ジケトナート）であり、反射防止膜が、300～600 nm の波長範囲において光の反射率が 10 % 以下である請求項 1～18 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 21】 前記有機色素が、クマリン誘導体色素であり、反射防止膜が、400～600 nm の波長範囲において光の反射率が 10 % 以下である請求項 1～18 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、省エネルギー、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0003】

太陽電池は、光電変換材料として、結晶性シリコン、アモルファスシリコンを用いたものが主流である。しかしながら、このような結晶性シリコン等を形成するには多大なエネルギーを要し、従ってシリコンの利用は、太陽光を利用する省エネルギー電池である太陽電池の本来の目的とは相反するものとなっている。また多大なエネルギーを使用する結果として、光電変換材料としてシリコンを用いる太陽電池は高価なものとならざるを得ない。

【0004】

光電変換材料は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。例えば、光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、このため太陽電池に利用される。

#### 【0005】

光電変換材料として、シリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている。Nature, 268 (1976), 402頁に、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた金属酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。この太陽電池の電流／電圧曲線は、0.2Vの起電圧時の電流値は約25μA程度と非常に低く、その実用化は殆ど不可能と考えられるものであった。しかしながら、前記シリコンを用いる太陽電池とは異なり、使用される酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されており、且つ比較的安価なものであることから、材料の点からみると、この太陽電池は非常に有利であることは明らかである。

#### 【0006】

光電変換材料として、前記のように有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池としては、前記のもの以外に、たとえば、特開平1-220380号公報に記載の金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するもの、また、特表平5-504023号に記載の、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するものが知られている。

#### 【0007】

上記太陽電池は実用性のある電流／電圧曲線が得られない。電流／電圧曲線が実用性レベルに達した分光増感色素層を有する太陽電池として、特開平10-92477号公報に、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を用いた太陽電池が開示されている。このような半導体膜は、酸化物半導体微粉

末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後500℃、1時間程度で焼成させることにより形成している。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような有機色素増感型金属酸化物半導体膜を用いた有機色素増感太陽電池は、半導体膜の両側をガラス基板で挟んだ構成を採っている。有機色素増感太陽電池は、前記のようにその特性を実用性のレベルにするために半導体膜、色素について種々検討されているが、このような側面からの研究に劣らず、太陽光エネルギーをさらに高効率利用するとの側面から研究することも重要である。また、両側がガラス基板のため、破損時にはガラスの破片の飛散が問題となることも懸念される。上記の光エネルギーの利用効率の向上の観点から、本発明者は有機色素増感太陽電池の改良研究を行った。

#### 【0009】

本発明の目的は、光のエネルギーを効率よく利用することができる有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する有機色素増感太陽電池を提供することにある。

#### 【0010】

また本発明の目的は、光のエネルギーを効率よく利用ことができ、さらに破損危険性のほとんどない有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する有機色素増感太陽電池を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含むからなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池において、

前記透明基板の透明電極の設けられていない側の表面に、反射防止膜が設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池；及び



表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含むからなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池において、

前記透明基板の透明電極の設けられていない側の表面に、接着剤層を介して反射防止膜を有する反射防止フィルムが設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池にある。

#### 【0012】

上記太陽電池において、前記反射防止膜が、有機色素の吸光度が極大となる波長の反射率を低下させるものであること、或いは有機色素の吸光度が極大となる波長に反射率の極小を有するものであることが好ましい。反射防止フィルムについても同様である。色素の種類に従い、効率的な反射率の低下をもたらす。

#### 【0013】

また前記反射防止フィルムは、透明ポリマーフィルムと、その上に設けられた反射防止膜からなるのが一般的である。

#### 【0014】

さらに前記反射防止膜が、低屈折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とが、上側からこの順で交互積層された無機積層膜であることが好ましい。2～6層が好ましい。太陽エネルギーの効率的利用の点から好ましい。無機積層膜の最上層である低屈折率透明無機薄膜の代わりに、低屈折率透明有機薄膜が設けられても良い。

#### 【0015】

また前記反射防止フィルムが、透明ポリマーフィルムと、その上に設けられた反射防止膜との間に紫外線カット層を有することが好ましい。色素の劣化を防止する。反射防止膜の高屈折率透明無機薄膜が、ITO（スズインジウム酸化物）又はZnO、或いはAlをドープしたZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>又はZrOからなる屈折率1.8以上の薄膜であることが、また反射防止膜の低屈折率透明無機薄膜が、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の屈折率が1.6以下の薄膜であ

ることが同様に好ましい。

【0016】

前記接着剤層が、エチレン／酢酸ビニル共重合体又は粘着性アクリル樹脂を含むことが、ガラス飛散防止の点から好ましい。

【0017】

また前記透明基板はガラス板が好ましい。

【0018】

前記特開平10-92477号公報の太陽電池では、いわゆるゾルゲル法により、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物の酸化物半導体膜を形成している。このような形成方法は、塗布後、高温で長時間の加熱が必要なため、基材、透明電極にも耐熱性が要求される。通常の透明電極であるITO等では、このような耐熱性を有していないため、特に耐熱性に優れた透明電極であるフッ素ドープ酸化スズを用いる必要があるが、フッ素ドープ酸化スズは、導電性が劣り、太陽電池のような大面積を必要とする用途には不適當である。

【0019】

本出願人は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる有機色素増感型金属酸化物半導体膜及びこれを用いた有機色素増感太陽電池に関する出願を既に行っている（特願2001-314334号等）。これにより導電性に優れた透明電極上に有機色素増感型金属酸化物半導体膜の形成が可能となった。

【0020】

従って、本発明の金属酸化物半導体膜は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる金属酸化物半導体膜が好ましい。即ち、このような半導体膜は、一般に気相成膜法により形成されている。気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法であることが好ましい。気相成膜法が、対向2極ターゲット方式スパッタリング法である；或いは反応性スパッタリング法であることが好ましい。金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれら

の金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものであり、特に酸化チタン、中でもアナタース型酸化チタンであることが好ましい。金属酸化物半導体膜の膜厚が、10 nm以上であることが好ましい。

#### 【0021】

本発明者等はさらに検討した結果、有機色素増感型太陽電池に一般に使用されるルテニウム含有色素（ルテニウム・フェナントロリン、ルテニウム・ジケトナート）及び／又はクマリン誘導体色素の吸収特性に応じて反射防止シートを設計することにより、太陽エネルギーをさらに効率的に利用できることを見出した。

#### 【0022】

従って、本発明は、前記色素が、ルテニウム含有色素（ルテニウム・フェナントロリン、ルテニウム・ジケトナート）であり、反射防止膜が、300～600 nmの波長範囲において光の反射率が10%以下（特に5%以下）である有機色素増感型太陽電池にもある。さらにこの範囲で極小値を有するものが好ましい。

#### 【0023】

また、前記有機色素が、クマリン誘導体色素であり、反射防止膜が、400～600 nmの波長範囲において光の反射率が10%以下（特に5%以下）である有機色素増感型太陽電池にもある。さらにこの範囲で極小値を有するものが好ましい。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

以下図面を参照して、本発明の金属酸化物半導体電極を有する有機色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0025】

図1は本発明の有機色素増感太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

#### 【0026】

図1において、ガラス基板1a、その表面に透明電極2aが設けられ、透明電極表面に分光増感色素4を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成され、その下方に透明電極と対向して対電極6（例、Pt電極）が設置されており、この対電極6はガラス基板1bの上に設けられた透明電極2b上に形成されており、そ

して金属酸化物半導体膜 3 と対電極 6 との間に電解質（溶液） 5 が封入されている。さらに、ガラス基板 1 a 上には、反射防止膜 7 が形成されている。

#### 【 0 0 2 7 】

図 2 は本発明の有機色素増感太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

#### 【 0 0 2 8 】

図 2 において、ガラス基板 1 a、その表面に透明電極 2 a が設けられ、透明電極表面に分光増感色素 4 を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 が形成され、その下方に透明電極と対向して対電極 6（例、Pt 電極）が設置されており、この対電極 6 は ガラス基板 1 b の上に設けられた透明電極 2 b 上に形成されており、そして金属酸化物半導体膜 3 と対電極 4 との間に電解質（溶液） 5 が封入されている。さらに、ガラス基板 1 a 上には、接着剤層 8 により反射防止フィルム 9 が貼付されている。

#### 【 0 0 2 9 】

有機色素増感型金属酸化物半導体膜を用いた有機色素増感太陽電池においては、その特性を実用性のレベルとするために、半導体膜、色素について種々検討されているが、太陽光エネルギー自体を高効率で利用することについては目が向けられていない。本発明者等は、この点に注目して検討した。即ち、有機色素増感太陽電池のガラス基板上に反射防止膜又は反射防止フィルムを設けることにより、太陽光エネルギーの高効率受光が可能となると共に、特に反射防止フィルムを設けた場合は太陽電池のガラス基板の破損時のガラスの破片の飛散の防止も可能となる。

#### 【 0 0 3 0 】

上記反射防止フィルムは、透明ポリマーフィルム上に反射防止膜が形成されたものである。反射防止膜は、一般に、

（１）上から、低屈折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とが交互積層された無機積層膜；

（２）低屈折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とが交互積層された無機積層膜であって、最上層の低屈折率透明無機薄膜が低屈折率有機薄膜である積層膜；である。

## 【0031】

反射防止膜としては、(a) 中(低)屈折率透明無機薄膜／高屈折率透明無機薄膜の順で1層ずつ、合計2層に積層したもの(b) 中(低)屈折率透明無機薄膜／低屈折率透明無機薄膜／高屈折率透明無機薄膜の順で1層ずつ、合計3層に積層したもの(c) 低屈折率透明無機薄膜／高屈折率透明無機薄膜／低屈折率透明無機薄膜／高屈折率透明無機薄膜の順で1層ずつ、合計4層に積層したもの等を挙げることができる。一般に無機薄膜は2～6層設けられる。

## 【0032】

上記(2)において、(フッ素系或いは非フッ素系)有機薄膜を形成することにより、反射防止機能に加えて防汚機能を付与することができる。即ち、有機薄膜は防汚性に優れるため、有機薄膜を最表面に形成することで、防汚機能を付与することができる。(2)では、この有機薄膜の直下の透明無機膜は高屈折率透明無機薄膜であるので、この高屈折率透明無機薄膜上に低屈折率の有機薄膜を形成することで高屈折率膜と低屈折率膜の多層化による高性能な反射防止機能を得ることができる。さらに、この有機薄膜の直下の透明無機膜を多層化することにより、高屈折率透明無機薄膜と低屈折率透明無機膜との積層構造による光の干渉作用で光の反射を効果的に防止し、光透過性に優れ、高透明性で色調の良い反射防止フィルムを実現できる。

## 【0033】

図3に本発明の反射防止フィルム9の一例を示す模式的な断面図である。

## 【0034】

本発明の反射防止フィルム9は、透明ポリマーフィルム31上に、紫外線カット層32、高屈折率透明無機薄膜33、低屈折率透明無機薄膜34、高屈折率透明無機薄膜35及び低屈折率透明無機薄膜36がこの順で形成されている。無機薄膜33～36が反射防止膜を構成している。この反射防止フィルムは、紫外線カット層32が無くても良く、また単なる下塗層又はハードコート層であっても良い。

## 【0035】

このように反射防止膜を反射防止フィルムの形態で使用するにより、生産

性の向上につながるのと利点がある。

#### 【0036】

上記透明ポリマーフィルム31としては、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート（PMMA）、アクリル、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン、トリアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、セロファン等、好ましくはPET、PC、PMMAの透明フィルムを挙げることができる。

#### 【0037】

透明ポリマーフィルム32の厚さは得られる反射防止フィルムの用途による要求特性（例えば、強度、薄膜性）等によって適宜決定されるが、一般に $1\mu\text{m}$ ～ $10\text{mm}$ の範囲である。

#### 【0038】

透明ポリマーフィルム31上には、上記のように紫外線カット層が設けられている。紫外線カット層としては、一般に紫外線吸収剤（例、2-ヒドロキシベンゾフェノン等）を含むハードコート層が形成されている。このハードコート層の材料として特に規定はないが、多官能基（一般に重合性基）を有するアクリル樹脂、多官能基を有するシリコン樹脂等が用いられる。これら樹脂は熱、光、電子線等で架橋させることが好ましく、特に光の場合、紫外線硬化樹脂が用いられる。

#### 【0039】

高屈折率透明無機薄膜33、35としては、ITO（スズインジウム酸化物）又はZnO、AlをドーピングしたZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO等の屈折率1.8以上の薄膜を使用することができる。

#### 【0040】

一方、低屈折率透明無機薄膜34、36としてはSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の屈折率が1.6以下の低屈折率材料よりなる薄膜を使用することができる。これら高屈折率透明無機薄膜及び低屈折率透明無機薄膜の膜厚は光の干渉で可視光領域での反射率を下げるため、膜構成、膜種、中心波長により異なってくる。

る。

#### 【0041】

図3に示すような4層構造の場合、透明ポリマーフィルム側の第1層（高屈折率透明無機薄膜）が5～50nm、第2層（低屈折率透明無機薄膜）が5～50nm、第3層（高屈折率透明無機薄膜）が50～150nm、第4層（高屈折率透明無機薄膜）が50～150nm程度の膜厚で形成することが好ましい。

#### 【0042】

このような高屈折率透明無機薄膜及び低屈折率透明無機薄膜は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVD法等により形成することができるが、特に、高屈折率透明無機薄膜としての酸化亜鉛膜は、金属亜鉛をターゲットとする反応性スパッタ法で形成するのが好ましい。この場合、スパッタ条件は、O<sub>2</sub> 100%又はO<sub>2</sub>-ArでO<sub>2</sub> 40%以上の雰囲気条件とするのが好ましい。

#### 【0043】

最上層の低屈折率透明無機薄膜の代わりに、フッ素系或いは非フッ素系等の低屈折率有機薄膜を形成しても良い。非フッ素系有機薄膜としては、ハードコートに用いられるようなアクリル系樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ウレタン樹脂等が挙げることができる。

#### 【0044】

フッ素系有機薄膜としては、FET（フルオロエチレン／プロピレン共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン）、PVF（ポリフッ化ビニル）、PVD（ポリフッ化ビニリデン）等を挙げることができる。

#### 【0045】

また、防汚性、易滑性等を付与するために、フッ素系、シリコン系の添加物を加えることもある。中でも、シリコン樹脂又はアクリル樹脂が、安価であることもあり、好適である。

#### 【0046】

このような有機薄膜は、一般に屈折率1.3～1.6の低屈折率薄膜であるため、この有機薄膜を反射防止膜の最表面層として高屈折率透明無機薄膜上に形成

することにより、反射防止機能を得ることができるが、さらに防汚性及び耐擦傷性にも優れたものである。

#### 【0047】

上記有機薄膜は、光の干渉による反射防止機能と防汚機能を両立させるためには、防汚機能を得ることができる範囲で光学的な膜厚であることが好ましく、50～500nmの範囲、例えば500nmの波長の光の $1/4\lambda$  (=125nm)程度とするのが好ましい。最上層の低屈折率透明無機薄膜の膜厚についても同様である。

#### 【0048】

なお、透明ポリマーフィルム上に透明無機薄膜を積層する反射防止フィルムでは、材料に十分な透明性がない場合があり、特に400nm付近から短い波長での光の透過率が急激に下がる傾向にあり、このような用途には適当とは言えない。そのため、反射防止フィルムが黄色味がかって見えるという欠点が生じやすい。透明性の高い材料も提案されてはいるが、成膜速度が著しく遅い、或いは、350nm付近よりも波長の短い紫外線に対してかなりの光透過があるため、紫外線カット性が得られないという欠点がある。

#### 【0049】

これに対して、上記のように紫外線カット層を設けることにより、優れた可視光透過性と紫外線カット性とを兼備し、しかも生産性も良好な反射防止フィルムが得られる。

#### 【0050】

本発明の反射防止フィルムは、透明電極を設けない側の表面に、接着剤層8により貼付される。接着剤層に使用される樹脂としては、エチレン／酢酸ビニル共重合体、粘着性アクリル樹脂（例、ブチルアクリレート重合体）を挙げることができる。これらの樹脂は加熱等により架橋されても良い。その厚さは、一般に1～1000 $\mu$ m、10～500 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0051】

前述の本発明の金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感型太陽電池は、基板上の透明電極に設けられる金属酸化物半導体膜3は、図1から明らか



なように、大小様々な球状粒子が接合した形状を有し、表面に大きな凹凸と、内部に多数の空隙を有するものである。本発明の金属酸化物半導体膜は、従来の酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後  $500^{\circ}\text{C}$ 、1 時間程度で焼成させることにより形成しても良いし、気相成膜法で形成しても良い。

#### 【0 0 5 2】

本発明の金属酸化物半導体膜は、一般に気相成膜法により形成され、且つその表面が粗く、空隙率が 2 5 % 以上であることが好ましい。さらに、空隙率は 3 0 % 以上、特に 3 5 % 以上であることが好ましい。このような形状により、有機色素の吸着量が多くな。空隙率の上限も有機色素の吸着量が多くなるのであれば 1 0 0 % 近くであっても良いが、膜としての形状を保持する観点から 9 5 % 程度が好ましい。

#### 【0 0 5 3】

このように、本発明の金属酸化物半導体膜 3 は、表面の表面積が大きく、且つ内部の空洞の表面積も大きく、このため有機色素が吸着する面積が大きい。さらには、このような構造（形状）のため、有機色素の表面及び内部への侵入が容易であり、短時間に色素吸着を完遂することができる。また、表面及び内部共に大きな表面積を有しているため、有機色素吸着量が増大しており、光のエネルギー変換効率が向上している。

#### 【0 0 5 4】

このような構造を有する金属酸化物半導体膜 3 は、種々の気相成膜の形成条件により得ることができるが、基本的には、高電力での短時間成膜、高ガス圧下での成膜が好ましく、さらにガス混合流量比の変化、アークイオンスパッタリングの使用等により、或いはこれらの方法を適宜組合せることにより行うことができる。

#### 【0 0 5 5】

上記本発明の金属酸化物半導体膜 3 を形成するための好ましい方法は、スパッタリング法を用い、1.  $3\text{ W}/\text{cm}^2$  以上、さらに 2.  $6\text{ W}/\text{cm}^2$  以上、特に  $11\text{ W}/\text{cm}^2$  以上のターゲット投入電力密度、及び 0. 6 P a 以上、さらに 2

、0 Pa 以上、特に2.6 Pa 以上の圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。このような、通常のスパッタリング条件より、過激な条件で行うことにより、半導体膜を急速に形成することができ、これにより本発明の特定の形状、構造を有する金属酸化物半導体膜を得ることができる。これにより有機色素の吸着量を大幅に増加させることが可能で、高いエネルギー変換効率を有し、高効率の太陽電池を得ることができる。

#### 【0056】

上記透明基板1a, 1bとしては、透明な基板であればよく、一般にガラス板であり、通常珪酸塩ガラスである。しかしながら、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。プラスチックの例としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリカーボネート等を挙げることができる。基板の厚さは、0.1~10 mmが一般的であり、0.3~5 mmが好ましい。ガラス板は、化学的に、或いは熱的に強化させたものが好ましい。尚、1bは透明でなくとも良い。

#### 【0057】

上記透明電極2aとしては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ や $\text{SnO}_2$ の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_4$ を挙げることができる。

#### 【0058】

上記透明電極上には、光電変換材料用半導体である、分光増感色素を吸着させる金属酸化物半導体膜が形成される。本発明の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナターズ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの

各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれる。本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。金属酸化物半導体の膜厚が、10 nm以上であることが一般的であり、100～1000 nmが好ましい。

#### 【0059】

本発明の金属酸化物半導体膜は、上記材料に対応する金属及び／又は金属酸化物をターゲットとして用いて、気相成膜法、例えば、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法前記のようにスパッタリング法により、上記のような条件で形成することができる。本発明の金属酸化物半導体膜3を形成するための好ましい方法は、スパッタリング法を用い、前記のターゲット投入電力密度及び圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。

#### 【0060】

本発明の対向2極ターゲット方式スパッタリング法は、反応性スパッタリング法、即ち酸素ガス等の反応性のガスを導入しながら金属又は金属酸化物をスパッタリングすることが好ましい。特にターゲットとして金属チタン、酸化チタン、とりわけ導電性酸化チタンを用いて、酸素ガスを供給しながらスパッタリングを行うことが好ましい。

#### 【0061】

前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素（分光増感色素）を単分子膜として吸着させる。

#### 【0062】

分光増感色素は、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つものであり、本発明では、種々の金属錯体や有機色素の一種または二種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基の官能基を有するものが半導体への吸着が早いため、本発明では好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特

開平1-220380号公報、特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

#### 【0063】

上記の中では、ルテニウム錯体（例えばルテニウム・フェナントロリン、ルテニウム・ジケトナート）及び／又はクマリン誘導体を使用すると、一般にエネルギー変換効率が高く、この色素を用い、本発明の反射防止膜又は反射防止フィルムを用いることにより、一層太陽エネルギーを有効に利用することができる。さらに反射防止膜又は反射防止フィルムとして、ルテニウム錯体及び／又はクマリン誘導体の光の吸収特性に合わせて設計されたものを用いることによりさらに一層太陽エネルギーを有効に利用することができる。このような反射防止膜（フィルム）としては、ルテニウム錯体用として、300～600nmの波長範囲において光の反射率を10%以下（特に5%以下）で有ることが好ましく、さらにこの範囲での極小値を有するものが好ましい。クマリン誘導体色素用としては、反射防止膜が、400～600nmの波長範囲において光の反射率が10%以下であるものが好ましい。これらの両方の色素に好適な反射防止フィルムとしては、例えば、PETフィルム（厚さ100 $\mu$ m）上に、紫外線吸収剤を含有した紫外線カット層、TiO<sub>2</sub>層（厚さ20nm）、SiO<sub>2</sub>層（厚さ25nm）、TiO<sub>2</sub>層（厚さ90nm）及びSiO<sub>2</sub>層（厚さ80nm）が設けられたものが好ましい。従って、反射防止膜としては、上の4層からなるものである。

#### 【0064】

上記有機色素（分光増感色素）を導電体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

#### 【0065】

このようにして、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極（光電変換材料用半導体）を得る。

#### 【0066】

このようにして得られた基板上に、透明電極及び有機色素吸着金属酸化物半導体が形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いて、太陽電池を作製する。すなわち、一方の側に上記反射増資膜を有し、他方の側に透明電極（透明性導電膜）をコートしたガラス板などの基板の透明電極上に光電変換材料用半導体膜を形成して電極とし、次に対電極として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止剤により接合させ、これらの電極間に電解質を封入して太陽電池とすることができる。

#### 【0067】

本発明の半導体膜に吸着した分光増感色素に太陽光を照射すると、分光増感色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた分光増感色素は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして、電子が流れ、本発明の光電変換材料用半導体を用いた太陽電池を構成することができる。

#### 【0068】

上記電解質（レドックス電解質）としては、 $I^-/I_3^-$ 系や、 $Br^-/Br_3^-$ 系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 $I^-/I_3^-$ 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができ

る。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 $I_3^-$ イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

#### 【0069】

本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

#### 【0071】

##### 【実施例1】

##### (1) 反射防止フィルムの作製

PETフィルム（厚さ $100\mu\text{m}$ ）上に、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシベンゾフェノン（2質量部）を添加したアクリル系紫外線硬化樹脂液（Z7501、JSR（株）製）を塗布し、紫外線照射して、紫外線カット層（厚さ $5\mu$ ）を形成した。

#### 【0072】

上記紫外線カット層上に、 $TiO_2$ 層（厚さ $20\text{nm}$ ）、 $SiO_2$ 層（厚さ $25\text{nm}$ ）、 $TiO_2$ 層（厚さ $90\text{nm}$ ）及び $SiO_2$ 層（厚さ $80\text{nm}$ ）を、スパッタリングにより順に積層した。これにより反射防止フィルムを得た。

## 【0073】

## (2) 透明電極の作製及び反射防止フィルムの設置

スパッタリング装置を用いて、透明電極膜を作製した。

## 【0074】

5×5 cmのガラス基板（厚さ：2 mm）上に、100 mm  $\phi$  のITO（インジウムスズ酸化物）のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを10 cc/分、酸素ガスを1.5 cc/分で供給しながら、装置内の圧力を5ミリトール（mTorr）に設定し、供給電力500 Wの条件で5分間スパッタリングを行い、厚さ3000 ÅのITO膜を形成した。表面抵抗は10  $\Omega$ /□であった。

## 【0075】

上記ガラス基板の透明電極の設けられていない側に、前記反射防止フィルムの薄膜の設けられていない側を、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム（25  $\mu$ m）を介して積層し、150℃で30分間押圧した。

## 【0076】

## (3) 金属酸化物半導体膜の作製

対向ターゲット方式スパッタリング装置を用いて、上記のITO透明電極ガラス板上に、直径100 mmの金属チタンターゲットを2枚配置し、酸素ガスを5 cc/分、アルゴンガスを5 cc/分で供給した後、装置内の圧力を5ミリトール（0.7 Pa）に設定し、供給電力3 kW（電力密度19 W/cm<sup>2</sup>）の条件で32分間スパッタリングを行い、厚さ3000 Åの酸化チタン膜を形成した。

## 【0077】

得られた半導体膜の空隙率を測定した。

## 【0078】

空隙率の測定方法：

下記の重量をそれぞれ測定し、下記式より求めた（測定はJIS Z 8807に準じて行った）：

w1：水を十分に含ませた試料質量（g）

w2：試料の絶乾質量（g）

w3：試料の浮力（g）

空隙率 =  $(w_1 - w_2) / w_3 \times 100$

上記測定により、上記半導体膜の空隙率は 17% であった。

#### 【0079】

##### (4) 分光増感色素の吸着

シスージ (チオシアナト) - ビス (2, 2' - ビピリジル - 4 - ジカルボキシレート - 4' - テトラブチルアンモニウムカルボキシレート) ルテニウム (II) で表される分光増感色素をエタノール液に溶解した。この分光増感色素の濃度は  $3 \times 10^{-4}$  モル/l であった。次に、このエタノールの液体に、膜状の酸化チタンを形成した前記の基板を入れ、室温で 18 時間浸漬して、本発明の金属酸化物半導体電極を得た。この試料の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積  $1 \text{ cm}^2$  あたり  $10 \mu\text{g}$  であった。

#### 【0080】

##### (5) 太陽電池の作製

前記の金属酸化物半導体電極を一方の電極として備え、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の太陽電池を作製した。なお、電解質は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及び t - ブチルピリジンを、それぞれの濃度が 0.1 モル/l、0.3 モル/l、0.05 モル/l、0.5 モル/l となるように溶解したものをを用いた。得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで  $100 \text{ W/m}^2$  の強度の光を照射したところ、 $V_{oc}$  (開回路状態の電圧) は 0.58 V であり、 $J_{sc}$  (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は  $1.30 \text{ mA/cm}^2$  であり、FF (曲線因子) は 0.53 であり、 $\eta$  (変換効率) は 4.01% であった。これは太陽電池として有用であることがわかった。

#### 【0081】

##### [実施例 2]

分光増感色素としてクマリン誘導体系色素を用いた以外、実施例 1 と同様にして太陽電池を作製した。



## 【0082】

得られた太陽電池に、ソーラーシミュレーターで $100\text{ W/m}^2$ の強度の光を照射したところ、 $V_{oc}$ （開回路状態の電圧）は $0.59\text{ V}$ であり、 $J_{oc}$ （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は $6.5\text{ mA/cm}^2$ であり、 $FF$ （曲線因子）は $0.53$ であり、 $\eta$ （変換効率）は $2.05\%$ であり、太陽電池として有用であることがわかった。

## 【0083】

## [比較例1]

反射防止フィルムを設けなかった以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

## 【0084】

得られた太陽電池に、ソーラーシミュレーターで $100\text{ W/m}^2$ の強度の光を照射したところ、 $V_{oc}$ （開回路状態の電圧）は $0.62\text{ V}$ であり、 $J_{oc}$ （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は $1.00\text{ mA/cm}^2$ であり、 $FF$ （曲線因子）は $0.56$ であり、 $\eta$ （変換効率）は $3.50\%$ であった。これは前記実施例の太陽電池に比較して、光の利用効率が低く、太陽電池として有用であるとは言えない。

## 【0085】

更に、実施例1、2及び比較例1で得られた太陽電池のガラス板の表面を金槌で破壊したところ、実施例1、2の太陽電池のガラス板は飛散しなかったが、比較例1で得られた太陽電池のガラス板は、破壊により飛散した。

## 【0086】

## 【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する太陽電池は、有機色素増感太陽電池であって、反射防止膜の設置により光のエネルギーの吸収量が多い。従って光のエネルギーの利用効率が高く、太陽電池としての十分な性能を備えたものである。特に、気相成膜法で得られる低温で簡易に得られる金属酸化物導電体膜として場合には、色素吸着量についても増大した有機色素増感太陽電池となる。

## 【 0 0 8 7 】

上記のように、本発明の太陽電池は、光のエネルギーの利用効率が高く、太陽電池としての十分な性能を備えたものである。さらに、反射防止膜、特に反射防止フィルムの存在により、ガラス板の破壊の際の飛散が防止されており、安全性においても優れた太陽電池とすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

## 【図 2】

本発明の太陽電池の実施形態の別の一例を示す断面図である。

## 【図 3】

本発明の反射防止フィルムの実施形態の一例を示す断面図である。

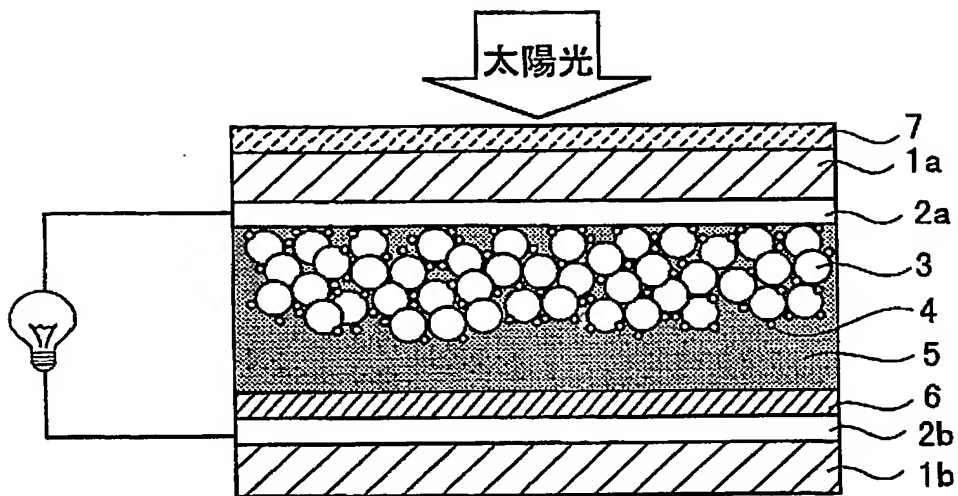
## 【符号の説明】

- 1 a, 1 b    ガラス基板
- 2 a, 2 b    透明電極
- 3    分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜
- 4    分光増感色素
- 5    電解質
- 6    対電極
- 7    反射防止膜
- 8    接着剤層
- 9    反射防止フィルム

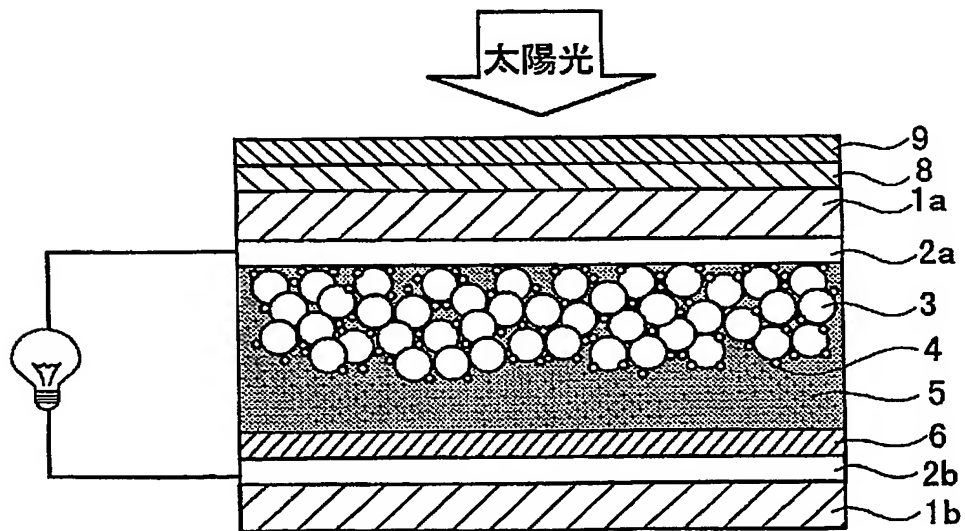
【書類名】

図面

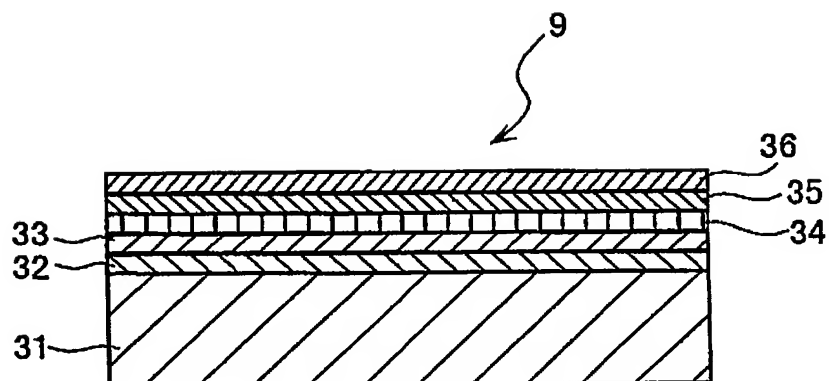
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光のエネルギーの利用効率が高い太陽電池を提供すること。

【解決手段】 表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含むからなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池において、前記透明基板の透明電極の設けられていない側の表面に、反射防止膜が設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-235393
受付番号	50201203205
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月13日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 5 3 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社プリヂストン